

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-201851

(43)Date of publication of application : 27.07.2001

(51)Int.Cl.

G03F 7/027

C08F 2/44

C08F 2/48

C08K 5/101

C08K 5/18

C08K 5/45

C08L101/08

G03F 7/028

H05K 3/00

(21)Application number : 2000-009218

(71)Applicant : ASAHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 18.01.2000

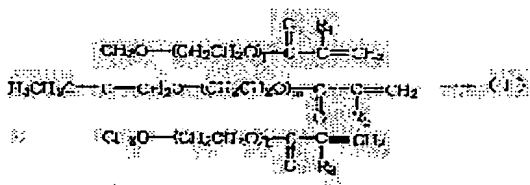
(72)Inventor : SAKANASHI TAKUYA  
MORI TORU

## (54) PHOTOPOLYMERIZABLE RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a photopolymerizable resin composition having good sensitivity, resolution, resist line forming property and resist peelability and developable with an alkaline aqueous solution.

**SOLUTION:** The photopolymerizable resin composition contains (a) 20-90 pts.wt. polymer, having a carboxyl group in a side chain and having a weight average molecular weight of 20,000-500,000, (b) 0.01-1 pt.wt. (b-1) N-phenylglycine and 0.01-20 pts.wt. (b-2) p-aminophenyl ketone or thioxanthone compound as a photopolymerization initiator and (c) 1-50 pts.wt. photopolymerizable polyfunctional unsaturated compound of formula 1 (where R1-R3 are each H or CH3 and may be the same or different; and (l), (m) and (n) are each a positive integer of 0 to 3).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

---

---

---

---

5/11

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-201851

(P 2 0 0 1 - 2 0 1 8 5 1 A)

(43) 公開日 平成13年7月27日 (2001. 7. 27)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テロート* (参考)
G 0 3 F 7/027	5 0 2	G 0 3 F 7/027	5 0 2 2H025
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	C 4J002
			2/48 4J011
C 0 8 K 5/101		C 0 8 K 5/101	
5/18		5/18	

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-9218 (P2000-9218)

(22) 出願日 平成12年1月18日 (2000. 1. 18)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 坂梨 卓也

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 森 徹

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 100075498

弁理士 野崎 鉄也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光重合性樹脂組成物

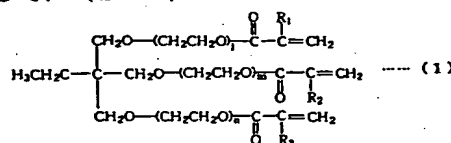
(57) 【要約】

【課題】 感度及び解像性、レジストライン形成性、およびレジスト剥離性に良好なアルカリ性水溶液によって現像可能な光重合性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (a) 側鎖にカルボキシル基を有し、重量平均分子量が2万～50万の重合体を20～90重量部、(b) 光重合開始剤として、(b-1) N-フェニ

ルグリシンを0.01～1重量部、(b-2) p-アミノフェニルケトン又はチオキサントン系化合物を0.01～20重量部、(c) 下記一般式(1)で表される光重合可能な多官能性不飽和化合物を1～50重量部含むことを特徴とする光重合性樹脂組成物。

【化1】



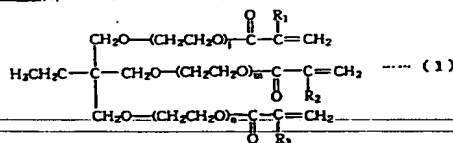
(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>はHまたはCH<sub>3</sub>であり、これらは同じであっても相違してもよい。また、l、m、nは

0～3の正の整数である。)

FP04-0358-
00W0-XX
04.11.02
SEARCH REPORT

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 側鎖にカルボキシル基を有し、重量平均分子量が2万～50万の重合体を20～90重量部、(b) 光重合開始剤として、(b-1) N-フェニルグリシンを0.01～1重量部、(b-2) p-アミ



(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ はHまたは $\text{CH}_3$ であり、これらは同じであっても相違してもよい。また、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ は0～3の正の整数である。)

【請求項2】 紫外線の波長が $365 \pm 20 \text{ nm}$  (i線)であるレーザー露光に使用されることを特徴とする請求項1記載の光重合性樹脂組成物。

【請求項3】 支持体上に請求項1記載の光重合性樹脂組成物からなる層を設けた光重合性樹脂積層体。

【請求項4】 請求項3記載の光重合性樹脂積層体を用いることを特徴とするプリント配線板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、UV-LDI用レジストとして、高感度でかつ解像性、レジストライン形成性、およびレジスト剥離性に優れた光重合性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】光重合性樹脂組成物は、一般にレリーフ用、フォトレジスト用に広く使用されているが、近年、レーザービームによる走査露光方法でプリント配線板等を製造するプロセスに使われ始めた。従来、該プロセスで用いられているアルゴンイオンレーザーの出力波長は458、488、514 nm等の可視光であるが、最近、365 nmの紫外光に出力波長を持つアルゴンイオンレーザーが出現している。これを用いたUV-LDI (Laser Direct Imaging: レーザダイレクト露光) 工法を用いると、プリント配線板の製造において、コスト削減・歩留まりの向上や従来のフォトリソグラフィ・フィルム作成・AOI検査などに費やされてきた工程が削除される結果、サイクルタイムが向上するといったメリットが生ずる。

【0003】そのため、この工法を用いる研究が盛んになされているが、これに適合する光重合性樹脂組成物として、一般に感度の高い、つまり低露光量で画像形成可

な光重合性樹脂組成物が求められている。感度を高めるためには、例えば、N-フェニルグリシンのようなN-アリール- $\alpha$ -アミノ酸と種々の光重合開始剤とを組み合わせた光重合性樹脂組成物にして感度を増大させることが可能であるが、N-フェニルグリシンを用いると、解像度が悪化してしまう。また、この方法で感度を高めると、レジストラインに欠け等が生じやすくなり、解像度を良くすると剥離時間が長くなってしまいという弊害が起こる。このため、高感度を有しながら、かつ解像性にも優れ、レジストライン形成性、及びレジスト剥離性に良好な特性を持つ光重合性樹脂組成物が望まれていた。

## 【化1】

能な光重合性樹脂組成物が求められている。感度を高めるためには、例えば、N-フェニルグリシンのようなN-アリール- $\alpha$ -アミノ酸と種々の光重合開始剤とを組み合わせた光重合性樹脂組成物にして感度を増大させることが可能であるが、N-フェニルグリシンを用いると、解像度が悪化してしまう。また、この方法で感度を高めると、レジストラインに欠け等が生じやすくなり、解像度を良くすると剥離時間が長くなってしまいという弊害が起こる。このため、高感度を有しながら、かつ解像性にも優れ、レジストライン形成性、及びレジスト剥離性に良好な特性を持つ光重合性樹脂組成物が望まれていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、上記問題点を克服し、UV-LDI光源に対して高い感度を有し、かつ解像性、レジストライン形成性、およびレジスト剥離性に優れた光重合組成物を提供することにある。

【0005】

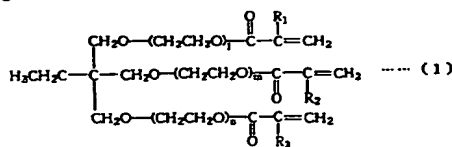
【課題を解決するための手段】本発明者等は上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、下記(1)の成分を必須成分とする光重合性樹脂組成物を用いることで上記課題を達成し得ることを見だし、本発明をなすに至った。即ち本発明は、

(1) (a) 側鎖にカルボキシル基を有し、重量平均分子量が2万～50万の重合体を20～90重量部、

(b) 光重合開始剤として、(b-1) N-フェニルグリシンを0.01～1重量部、(b-2) p-アミノフェニルケトン又はチオキサントン系化合物を0.01～20重量部、(c) 下記一般式(1)で表される光重合可能な多官能性不飽和化合物を1～50重量部含むことを特徴とする光重合性樹脂組成物。

【0006】

【化2】



(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ はHまたは $\text{CH}_3$ であり、これらは同じであっても相違してもよい。また、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ は0～3の正の整数である。)を提供するものである。

【0007】又、本発明は

(2) 紫外線の波長が $365 \pm 20 \text{ nm}$  (i線) であるレーザーを用いた露光に使用されることを特徴とする上記(1)記載の光重合性樹脂組成物。

(3) 支持体上に上記(1)の光重合性樹脂組成物からなる層を設けた光重合性樹脂積層体。

(4) 上記(3)の光重合性樹脂積層体を用いることを特徴とするプリント配線板の製造方法も提供する。

【0008】以下、本発明の光重合性組成物を構成する各成分について、詳細に説明する。本発明に用いる

(a) 成分の重合体中に含まれるカルボキシル基の量は酸当量で100～600である。また分子量は2万～50万である。ここで酸当量とは、その中に1当量のカルボキシル基を有するポリマーの重量をいう。

【0009】重合体中のカルボキシル基はアルカリ水溶液に対し現像性や剥離性を有するために必要である。その酸当量が100以下では、溶工溶媒または他の組成物、例えばモノマーとの相溶性が低下し、600以上では現像性や剥離性が低下する。また、分子量が50万以上であると現像性が低下し、2万以下では光重合性樹脂積層体に用いたとき光重合性樹脂層の厚みを均一に維持することが困難になり、また現像液に対する耐性が悪化する。

【0010】なお、酸当量の測定は、平沼レポートینگタイトレーターCOMTITE-7を用い、0.1N水酸化ナトリウムで電位差滴定法により行われる。また、分子量は日本分光製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(ポンプ:TRIROTAR-V、カラム:Shodex A-80M 2本直列、移動相溶媒:THF、ポリスチレン標準サンプルによる検量線使用)により重量平均分子量として求められる。

【0011】該重合体としては、従来のプリント配線板のパターニング用のドライフィルムレジストに使用されている公知のポリマーを使用することが出来る。例えば、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、スチレン系樹脂、フェノール系樹脂、ウレタン系樹脂等を使用することが出来る。また、該重合体の重合性モノマーの成分としては従来のプリント配線板のパターニング用のドライフィルムレジストに使用されている公知の重合性モノマーを使用することが出来る。

【0012】アルカリ現像可能なドライフィルムレジ

スト組成では、一般には下記の2種類の単量体の中より各々一種またはそれ以上の単量体を共重合させることにより得られる。第一の単量体は分子中に重合性不飽和基を

10 一個有するカルボン酸または酸無水物である。例えば、(メタ)アクリル酸、フマル酸、ケイ皮酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸無水物、マレイン酸半エステル等である。

【0013】第二の単量体は非酸性で、分子中に重合性不飽和基を一個有し、光重合性樹脂層の現像性、エッチングおよびメッキ工程での耐性、硬化膜の可とう性等の種々の特性を保持するように選ばれる。例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、*iso*-プロピル

20 (メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*sec*-ブチル(メタ)アクリレート、*tert*-ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシルエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシルプロピル(メタ)アクリレート類がある。また酢酸ビニル等のビニルアルコールのエステル類や(メタ)アクリロニトリル、スチレンまたは重合可能なスチレン誘導体等がある。また上記の重合性不飽和基を分子中に一個有するカルボン酸または酸無水物のみの重合によっても得ることが出来る。

30 【0014】光重合性樹脂組成物に含有される重合体の量は、20～90重量部の範囲でなければならず、好ましくは30～70重量部の範囲である。重合体の量が90重量部以上または20重量部未満では、露光によって形成される硬化画像が十分にレジストとしての特性、例えばテンティング、エッチング、各種メッキ工程において十分な耐性を有しない。

【0015】本発明の光重合性樹脂組成物は、(b)の光重合開始剤として(b-1)N-フェニルグリシン、(b-2)p-アミノフェニルケトン又はチオキサントン系化合物を組合わせて用いた時に最も効果を発現する。チオキサントン系化合物の例としては、ジエチルチオキサントン、クロロチオキサントン等が挙げられる。本発明の光重合性樹脂組成物に含有される光重合開始剤(b-1)の量は0.01～1重量部であり、好ましくは0.1～0.6重量部である。光重合開始剤(b-1)が、1重量部以上ではフィルムの安定性が悪くなり、ベース染料の脱色・発色等が見られる。また、0.01重量部未満では十分な感度がでなくなる。

【0016】光重合開始剤(b-2)の量は、0.01 50 ～20重量部であり、好ましくは0.1～5重量部であ

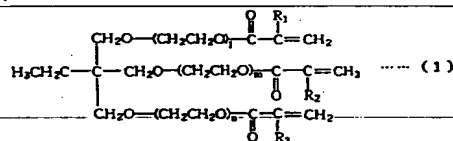
り。光重合開始剤 (b-2) が20重量部以上では光重合性組成物の活性吸収率が高くなり、光重合性樹脂積層体として用いた時、光重合性樹脂層の底の部分の重合による硬化が不十分になる。また、0.01重量部未満では十分な感度がでなくなる。

【0017】更に、上記の光重合開始剤以外に他の光重合開始剤を含むことも可能である。重合開始剤の例としては、2-エチルアントラキノン、オクタエチルアントラキノン、1,2-ベンズアントラキノン、2,3-ベンズアントラキノン、2,3-ジフェニルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノン、1,4-ナフトキノ

ン、9,10-フェナントラキノン、2-メチル-1,4-ナフトキノ

ン、2,3-ジメチルアントラキノン、3-クロロ-2-メチルアントラキノン等のキノ

ン類、ベンゾフェノン類、ベンゾイン、ベンゾインエチルエー



(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ はHまたは $\text{CH}_3$ であり、これらは同じであっても相違してもよい。また、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ は0~3の正の整数である。)

【0020】特に好ましい例としては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ポリオキシエチルトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等であり、その添加量は1~50重量部で解像性を発揮し、好ましくは3~40重量部、さらに好ましくは10~30重量部である。さらに、上記のモノマー以外に他の光重合性モノマーを二種類以上含むことも可能である。

【0021】モノマーの例としては、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、またポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等のポリオキシアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート、2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパンジ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルトリ(メタ)アクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシペンタエトキシフェニル)プロパン、ウレタン基を含有する多官能(メタ)アクリレート等がある。

【0022】本発明の光重合性組成物の熱安定性、保存安定性を向上させるために、光重合性組成物に重合禁止

テル、ベンゾインフェニルエーテル、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾインエーテル類、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体等のイミダゾール化合物、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル等のアルキル安息香酸類、9-フェニルアクリジン等のアクリジン類、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-o-ベンゾインオキシム、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-o-エトキシカルボニルオキシムがある。

【0018】本発明で用いられる(c)の光重合可能な多官能性不飽和化合物としては、一般式(1)で示される化合物よりなる群から選ばれる一種以上の化合物である。

【0019】

【化3】

剤を含有させることは好ましいことである。このような重合禁止剤としては、例えば、p-メトキシフェノール、ハイドロキノン、ピロガロール、ナフチルアミン、tert.-n-ブチルカテコール、塩化第一銅、2,6-ジ-tert.-n-ブチル-p-クレゾール、2,2-メチレンビス(4-エチル-6-tert.-n-ブチルフェノール)、2,2-メチレンビス(4-メチル-6-tert.-n-ブチルフェノール)、ニトロソフェニルヒドロキシアミンアルミニウム塩、ジフェニルニトロソアミン等が挙げられる。

【0023】また、本発明の光重合性組成物には、染料、顔料等の着色物質を含有させることもできる。このような着色物質としては、例えばフクシン、フタロシアニングリーン、オーラミン塩基、カルコキシドグリーンS、パラジェンタ、クリスタルバイオレット、メチルオレンジ、ナイトブルー2B、ピクトリアブルー、マラカイトグリーン、ベイシックブルー20、ダイヤモンドグリーン等が挙げられる。

【0024】さらに、本発明の光重合性樹脂組成物に光照射により発色する発色系染料を含有させることもできる。このような発色系染料としては、ロイコ染料またはフルオラン染料と、ハロゲン化合物との組み合わせがある。ここで用いられる染料としては、例えば、トリス(4-ジメチルアミノフェニル)メタン[ロイコクリスタルバイオレット]、トリス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン[ロイコマラカイトグリーン]等が挙げられる。一方、ハロゲン化合物としては、臭化アミル、臭化イソアミル、臭化イソブチレン、臭化

エチレン、臭化ジフェニルメチル、臭化ベンザル、臭化メチレン、トリプロモメチルフェニルスルホン、四臭化炭素、トリス(2, 3-ジプロモプロピル)ホスフェート、トリクロロアセトアミド、ヨウ化アミル、ヨウ化イソブチル、1, 1, 1-トリクロロ-2, 2-ビス(p-クロロフェニル)エタン、ヘキサクロロエタン、トリアジン化合物等が挙げられる。

【0025】また、ビイミダゾール化合物とロイコ染料との組み合わせや、トリアジン化合物とロイコ染料との組み合わせも有用である。このようなトリアジン化合物の例としては、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンが挙げられる。

【0026】本発明は、上記光重合性組成物を含有した光重合性樹脂層と、その光重合性樹脂層を支持する支持層とからなる光重合性樹脂積層体も提供する。ここで用いる支持層としては、活性光を透過する透明なものが望ましい。

【0027】このような活性光を透過する支持層としては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、塩化ビニリデン共重合体フィルム、ポリメタクリル酸メチル共重合体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリアクリロニトリルフィルム、スチレン共重合体フィルム、ポリアミドフィルム、セルロース誘導体フィルムなどが挙げられる。

【0028】これらのフィルムとしては、必要に応じて延伸されたものも使用可能である。これらのフィルムの厚みは薄い方が画像形成性、経済性の面で有利であるが、強度を維持する必要等から10~30μmのものが一般的である。

【0029】光重合性樹脂積層体において、光重合性樹脂層の支持層とは接しない方の表面に、必要に応じて保護層を積層する。この保護層に要求される重要な特性は、支持層よりも保護層の方が光重合性樹脂層との密着力が十分小さく、容易に剥離できることである。このようなフィルムとしては、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等がある。

【0030】光重合性樹脂層の厚みは用途において異なるが、プリント配線板、及び金属加工基板作成用には、5~100μm、好ましくは、10~80μmであり、この厚みが薄いほど解像度は向上し、一方、厚いほど膜強度が向上する。

【0031】次に、本発明の光重合性樹脂積層体を用いた金属箔加工方法を簡単に述べる。まず、ラミネーターを用い、保護層がある場合は、保護層を剥離した後、光重合性樹脂層を金属表面に加圧し積層する。この際に、加熱しながら、加圧積層することが望ましい。このときの加熱温度は、一般的に40~160℃である。また、

圧着を二回以上行うことによって、密着性・耐エッチング性が向上する。この際、圧着は二連のロールを備えた二段式ラミネーターを使用してもよいし、何回か繰り返してロールに通して圧着してもよい(二段式ラミネーターについては、特開昭63-7477号参照)。

【0032】次に、必要ならば支持層を剥離しマスクフィルムを通して活性光により画像露光する。露光後、光重合性樹脂層上に支持層がある場合には、必要に応じてこれを除き、続いてアルカリ水溶液の現像液を用いて未露光部を現像除去する。アルカリ水溶液としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の水溶液を用いる。

【0033】これらは光重合性樹脂層の特性に合わせて選択されるが、0.5~3%の炭酸ナトリウム溶液が一般的である。このようにして得られた基板に、場合によっては100~300℃の加熱工程を施すこともできる。このような加熱工程を経ることにより、更に耐エッチング性を向上させることができる。

【0034】次に現像により露出した金属面をエッチング法等、既知の方法を用いて金属の画像パターンを形成する。その後、硬化レジスト画像部は、一般的に現像で用いたアルカリ水溶液よりも更に強いアルカリ性水溶液によって剥離される。剥離用のアルカリ水溶液についても特に制限はないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの水溶液が一般に用いられる。さらに現像液や剥離液に少量の水溶性溶媒を加えることも可能である。

【0035】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

(基本評価)表1に示す組成物を均一に溶解し、混合溶液を得た。この混合溶液を厚さ20μmのポリエチレンテレフタレートフィルムにバーコーターを用いて均一塗布した。これを90℃の乾燥機中で3~4分間乾燥して光重合層の厚み30、40μmの光重合性樹脂積層体を得た。その後、光重合層のポリエチレンテレフタレートフィルムを積層していない表面上に、30μmのポリエチレンフィルムを張り合わせて積層フィルム-1を作製した。

【0036】得られた積層フィルム-1を、厚さ35μmの銅張り積層板の銅面に光重合性樹脂積層体が面するようにポリエチレンフィルムを剥がしながら105℃でラミネートした。次いで、ポリエチレンテレフタレートフィルム側から、レーザーダイレクトイメージングシステム DigiRite 2000により光重合層に回路パターン(ストライプ状、レジストライン:スペース部分=1:1)を描画した。続いて、ポリエチレンテレフタレートフィルムを除去した後、1%炭酸ナトリウム水溶液(30℃)を所定時間スプレーして未露光部分を溶解除去し、光重合性樹脂をパターンニングした。

【0037】実施例における(1)感度、(2)解像

度、(3)レジストライン形成性、(4)総合評価は次のように評価した。

(1) 感度

レジストラインに欠けやパターン流れが生じることなく画像形成された最小露光量を求めた。この最小露光量が20mJ未満の場合を○、20mJ以上必要とする場合を×と判定した。

(2) 解像度

解像度マスク(ストライプ状、レジストライン:スペース部分=1:1)を用いてパターンニングしたサンプルの、現像後に残っているレジストラインのレジストライン幅が±20%以内の精度で形成されている最小ラインを求めた。この最小ラインが70μm未満の場合を○、それ以外を×と判定した。

【0038】(3) レジストライン形成性

レジストラインに欠けや流れが生じることなく、ライン形成性が良好なものについては○、レジストラインの角が丸くなっているものを△、部分的、又は全体にわたって欠けが生じているものには×と判定した。

(4) 総合評価

上記(1)～(3)の評価結果が全て満足するものについては○と判定した。これ以外のものは×とした。

【0039】なお、表1～表3に示す組成の略号は、以下に示すものである。

P-1:メタクリル酸メチル/メタクリル酸/アクリル酸n-ブチル(重量比が70/23/7)の共重合体の29%のメチルエチルケトン溶液。

P-2:メタクリル酸メチル/メタクリル酸/アクリル酸n-ブチル(重量比が70/23/7)の共重合体の

34%のメチルエチルケトン溶液。

M-1:トリメチロールプロバントリメタクリレート

M-2:トリエトキシメチロールプロバントリアクリレート

M-3:フェノキシヘキサエチレングリコールアクリレート

M-4:ヘキサメチレンジイソシアネートとオリゴプロピレングリコールモノメタアクリレートとのウレタン反応物

M-5:ノナエチレングリコールジアクリレート

【0040】I-1:N-フェニルグリシン

I-2:p-アミノフェニルケトン

I-3:2,4-ジエチルチオキサントン

I-4:2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体

I-5:p-ジメチルアミノ安息香酸エチル

D-1:マラカイトグリーン

D-2:ロイコクリスタルバイオレット

D-3:トリプロモフェニルスルホン

20 S-1:メチルエチルケトン(溶媒)

【0041】

【実施例】実施例1～4、比較例1～4

前述の基本評価に従い、光重合層の厚みを30または40μmとなるようにフィルムを作製し、UVアルゴンイオンレーザー DigiRite 2000により評価した。この評価結果を表1に示す。

【0042】

【表1】



		表 1							
		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
露 光 (露光量)	P-1	180		180		180	180	180	
	P-2		160		160				160
	I-1	0.3	0.5	0.3	0.5		0.3		
	I-2	0.2		0.2		0.2	0.2	0.2	
	I-3		1		1				1
	I-4	4	1	4	1	4	4	4	1
	I-5		4		4				4
	M-1	10		30		10		10	
	M-2		10		30				
	M-3	5	5			5	5	5	5
	M-4	25	20	10	10	25	35	25	35
	D-1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	D-2	0.5	0.4	0.5	0.4	0.5	0.5	0.5	0.4
	D-3		0.5		0.5				0.5
	S-1	18	10	10	10	10	18	10	10
膜厚 (μm)		40	30	40	30	40	40	40	30
感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )		10 (○)	10 (○)	10 (○)	10 (○)	40 (×)	20 (×)	40 (×)	20 (×)
解像度 (nm)		65 (○)	50 (○)	60 (○)	50 (○)	50 (○)	80 (×)	100 (×)	30 (○)
ライン形成性		○	○	○	○	○	×	△	○
総合評価		○	○	○	○	×	×	×	×

【0043】表1の結果から、N-フェニルグリシン、多官能モノマーを共に添加すると（実施例1～4）、感度、解像度、レジストライン形成性共に良好であることがわかる。これに対して、N-フェニルグリシン、多官能モノマーのいずれかを配合しない比較例1～4では感度または解像度が不十分であったり、レジストライン形成性が十分でないことがわかる。

【0044】次に、UV-LDIと超高压水銀灯露光機により描画、または露光して形成したレジストラインの剥離時間を評価するために以下の手法で評価した。

#### (5) 剥離時間

レジストラインに欠けや流れが生じることなく画像形成された最小露光量でパターンニングしたサンプルを苛性ソーダ水溶液（50℃、3wt%）に浸せきし、レジストラインが完全に剥離される時間を測定した。この条件での剥離時間は通常、60秒以下が望ましい。よって、剥離時間が60秒以下の場合を○、61～64秒の場合を

△、65秒以上の場合を×と判定した。

#### 30 【0045】実施例5

前述の基本評価に基づいて、レーザーダイレクトイメージングシステム DigiRite 2000により光重合層に回路パターン（ストライプ状、レジストライン：スペース部分＝1：1）を描画したサンプルを、上記（5）の手法により評価した。この評価結果を表2に示す。

#### 【0046】実施例6、比較例5

前述の基本評価に基づいて、従来の一括全面露光機である超高压水銀灯ランプ（オーク製作所：HMW-201KB）により光重合層に回路パターン（ストライプ状、レジストライン：スペース部分＝1：1）を露光したサンプルを、上記（5）の手法により評価した。この評価結果を表2に示す。

#### 【0047】

#### 【表2】

表 2

		実施例 5	実施例 6	比較例 5
組 成 (重量部)	P-1	180	180	180
	I-1	0.3	0.3	0.3
	I-2	0.2	0.2	0.2
	I-4	4	4	4
	M-1	30	30	
	M-4	10	10	20
	M-5			20
	D-1	0.05	0.05	0.05
	D-2	0.5	0.5	0.5
	S-1	10	10	10
露光機		アルゴンイオンレーザー	超高圧水銀灯	
膜厚 (μm)		40	40	40
感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )		10	10	10
剥離時間 (秒)		52	62	66
判 定		○	△	×

【0048】表2の結果から、N-フェニルグリシン、多官能モノマーを共に添加し、アルゴンイオンレーザーで描画したサンプル（実施例5）の剥離性は良好（○）である。これに対して、請求項1を満たした光重合性樹脂組成物でも従来の超高圧水銀灯で露光したサンプル（実施例6）では、剥離性は若干不十分（△）であり、請求項1を満たさない光重合性樹脂組成物を従来の超高圧水銀灯で露光したサンプル（比較例5）では、剥離性

20 は不十分（×）であった。

【0049】

【発明の効果】本発明の光重合性樹脂組成物は、365 nmに出力波長を持つアルゴンイオンレーザー（UV-LDI）に対して高い感度を有し、かつ解像性、レジストライン形成性、剥離性にも優れた特性を有するものである。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

C08K 5/45

C08L 101/08

G03F 7/028

H05K 3/00

識別記号

FI

C08K 5/45

C08L 101/08

G03F 7/028

H05K 3/00

テラート\* (参考)

F

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA04 AA16 AB15  
AC08 AD01 BC13 BC43 BC65  
BC82 BC83 CA09 CA27 CB43  
CB55 FA10 FA17

4J002 BC031 BC041 BE021 BG011  
BG041 BG051 BG061 BH011  
BH021 CC031 CD001 CK021  
EH077 EN066 EN096 EV306

---

FD090 GP03

---

4J011 AA05 AC04 PA65 PA69 PA70  
PA85 PA86 PA95 PB40 PC02  
PC08 QA13 QA15 QA17 QA22  
QA23 QA24 QA33 RA03 RA04  
RA10 SA61 SA62 SA64 UA01  
UA02 VA01 WA01

---

---

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**